

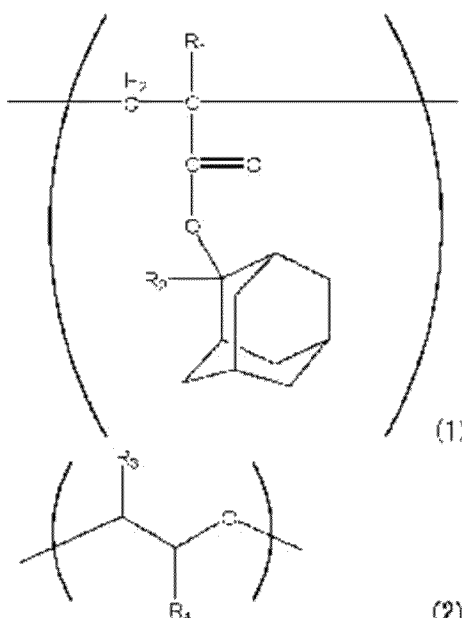
## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2004-078153**(43)Date of publication of application : **11.03.2004**

(51)Int.Cl.

**G03F 7/039****C08F220/18****C08F220/28****G03F 7/004****H01L 21/027**(21)Application number : **2003-115401**(71)Applicant : **SUMITOMO CHEM CO LTD**(22)Date of filing : **21.04.2003**(72)Inventor : **YAMADA AIRI****ARAKI KO****MIYA YOSHIKO**

(30)Priority

Priority number : **2002175405**Priority date : **17.06.2002**Priority country : **JP****(54) CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST COMPOSITION**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a chemically amplified type positive type resist composition suitable for such excimer laser lithography as ArF and KrF, in which various resist performances such as sensitivity and resolution are excellent and a failure in pattern in particular is improved.

**SOLUTION:** A polymerization unit expressed by the general formula given in Ref. 1 is included, and a resin which is insoluble or hardly soluble in itself at alkaline aqueous but becomes soluble in an alkaline

- (1) aqueous solution with an action of acid, an acid-forming agent, and a compound including a polymerization unit expressed by the general formula given in Ref. 2 is included, where  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_3$  and  $\text{R}_4$  independently stand for hydrogen atom or methyl, respectively, and
- (2)  $\text{R}_2$  stands for an alkyl having carbon number of 1 to 4.

\* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

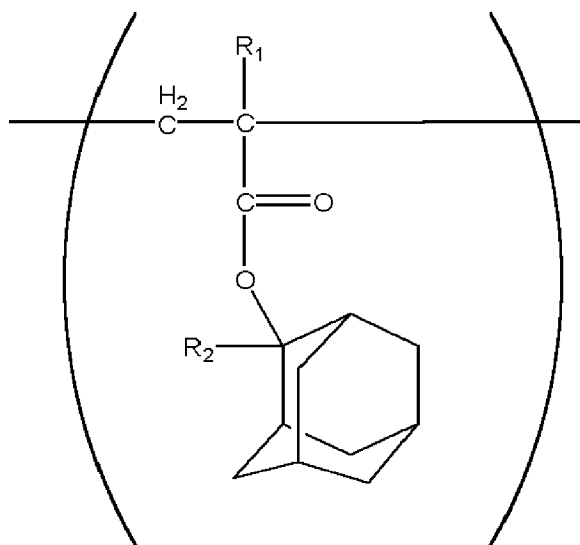
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

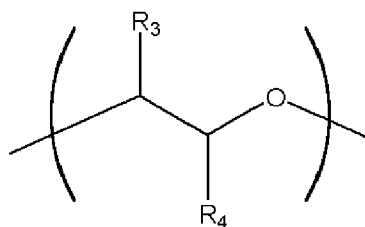
[Claim(s)]

[Claim 1]

A chemical amplification type positive resist composition by which a compound containing a polymerization unit expressed with resin, an acid generator, and a lower type (Ib) which become meltable to an alkaline aqueous solution in an operation of acid being included although a polymerization unit expressed with a lower type (Ia) is contained and it is insoluble or refractory to an alkaline aqueous solution in itself.



..... (Ia)



..... (Ib)

( $R_1$ ,  $R_3$ , and  $R_4$  express a hydrogen atom or a methyl group independently among a formula, respectively, and  $R_2$  expresses an alkyl group of the carbon numbers 1–4.)

[Claim 2]

The constituent according to claim 1 whose content of a compound containing a polymerization unit expressed with a formula (Ib) is 0.1 to 5 % of the weight in solid content in resist.

[Claim 3]

The constituent according to claim 1 or 2 whose weight average molecular weight of a compound containing a polymerization unit expressed with a formula (Ib) is 5000 or less [ 500 or more ].

[Claim 4]

The constituent according to any one of claims 1 to 3 whose compound containing a polymerization unit expressed with a formula (Ib) is a polypropylene glycol.

[Claim 5]

The constituent according to any one of claims 1 to 3 whose compound containing a polymerization unit expressed with a formula (Ib) is a polyethylene glycol.

[Claim 6]

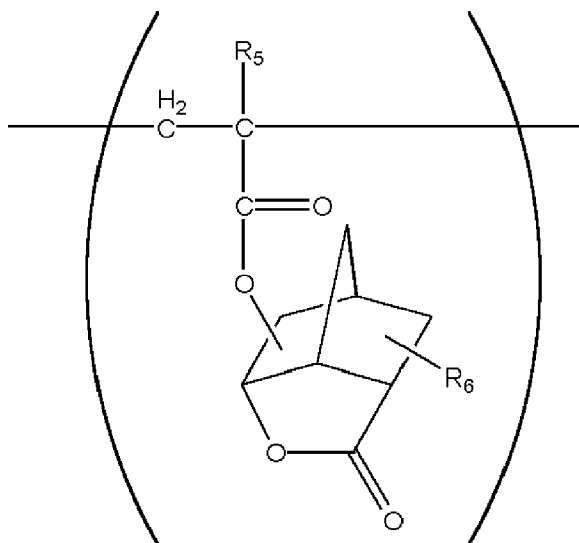
The constituent according to any one of claims 1 to 5 whose content of a polymerization unit which has an unstable basis in acid in resin is 10–80–mol %.

[Claim 7]

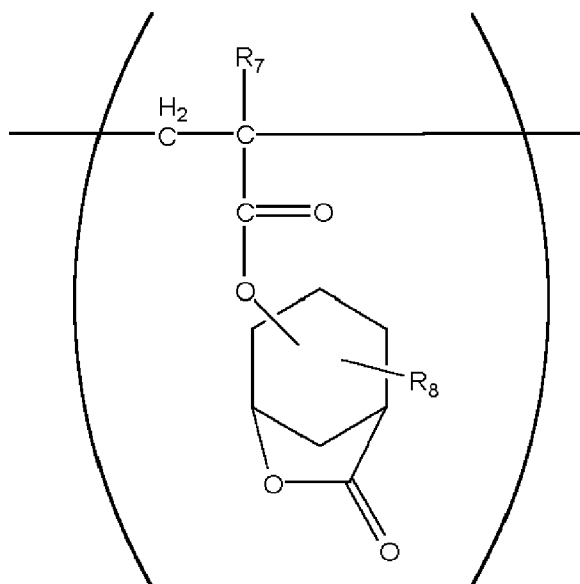
The constituent according to any one of claims 1 to 6 whose polymerization unit expressed with a formula (Ia) is a polymerization unit drawn from acrylic acid (meta) 2-ethyl-2-adamantyl.

[Claim 8]

The constituent containing at least one sort of polymerization units as which resin was chosen from a group which consists of a polymerization unit further expressed with a polymerization unit expressed with a lower type (Ic), and (Id) according to any one of claims 1 to 7.



.... (1c)



..... (1d)

(R<sub>5</sub> and R<sub>7</sub> express a hydrogen atom or a methyl group independently among a formula, respectively, and R<sub>6</sub> and R<sub>8</sub> show an alkyl group of the carbon numbers 1–5 independently, respectively.)

[Claim 9]

A polymerization unit to which resin is further led from acrylic acid (meta) 3-hydroxy-1-adamantyl, (Meta) At least one sort of polymerization units chosen from a group which consists of a polymerization unit to which a polymerization unit and a lactone ring which are led from the acrylic acid 3 and 5-dihydroxy-1-adamantyl are led from AKURIRO (meta) yloxy gamma-butyrolactone which may be replaced by alkyl. The constituent according to any one of claims 1 to 8 to contain.

[Claim 10]

The constituent according to any one of claims 1 to 9 which contains a basic compound as a quencher.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the chemical amplification type positive resist composition used for micro processing of a semiconductor.

[0002]

## [Description of the Prior Art]

The lithography process which used the resist composition is usually adopted as micro processing of a semiconductor.

In lithography, it is so possible to raise resolution that an exposure wavelength is theoretically short so that it may be expressed with the formula of Rayleigh (Rayleigh) of a diffraction limit.

The exposure light source for lithography used for manufacture of a semiconductor is becoming short wavelength every year with g line with a wavelength of 436 nm, i line with a wavelength of 365 nm, and a KrF excimer laser with a wavelength of 248 nm.

The lithography technology which uses the ArF excimer laser with a wavelength of 193 nm which furthermore attained short wavelength formation is going to be introduced.

It inquires energetically also about the electron beam lithography technology which F<sub>2</sub> excimer laser lithography technology with a wavelength of 157 nm is furthermore studied as a next-generation light source, and uses an electron beam.

[0003]

The thing short as much as possible of the time when the lens used for the exposure machine of such short wavelength is put to short-wavelength-eximer-laser light since it is short-life compared with the thing for the conventional exposure light sources is desirable. For that purpose, since it is necessary to raise the sensitivity of resist, the catalysis of the acid by which it is generated by exposure is used, and what is called "chemical amplification type resist" containing the resin which has a basis which \*\*\*\* with the acid is used.

[0004]

In [ change with light sources which also use the resin used for resist in the short wavelength formation of such a light source, and ] KrF excimer laser lithography, In polyvinyl phenol system resin and ArF excimer laser lithography, acrylic resin (patent documents 1) is mainly used.

[0005]

[Patent documents 1]

JP,9-73173,A (the 1-7th page, the 17-22nd page)

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, when these resin was used, performance is still insufficient and this invention persons found out that the constituent which a resist pattern falls and improves the poor pattern formation of \*\*\*\*\* was required.

While the purpose of this invention is a chemical amplification type positive resist composition suitable for excimer laser lithography, such as ArF and KrF, and various kinds of resist performances, such as sensitivity and resolution, are good, It is in providing the chemical amplification type positive resist composition in which especially the failure by a pattern was improved.

[0007]

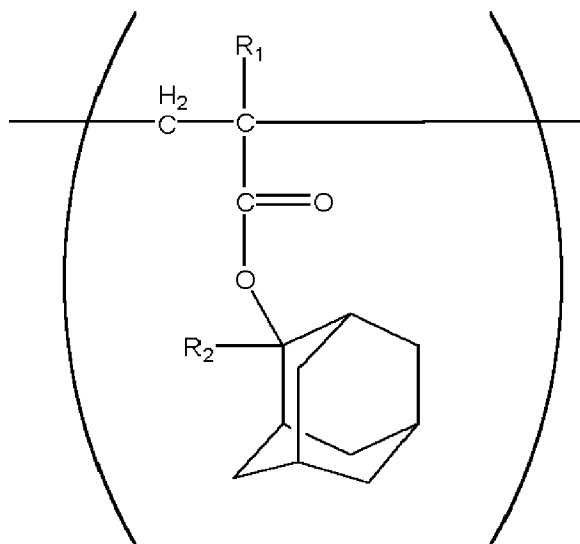
[Means for Solving the Problem]

A result of having repeated examination wholeheartedly about a chemical amplification type positive resist composition so that this invention persons could solve an aforementioned problem, Various resist performances also found out a good thing and it a chemical amplification type positive resist composition

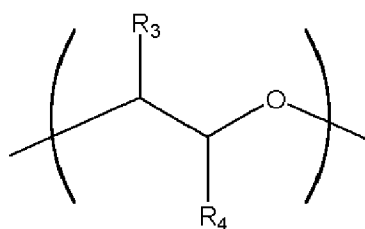
which made an alkaline aqueous solution contain the polyglycols of a specific structure using resin of a specific structure which becomes meltable in an operation of acid not only gives improved pattern shape, but resulted in this invention.

[0008]

Namely, although this invention contains a polymerization unit expressed with a lower type (Ia) and it is insoluble or refractory to an alkaline aqueous solution in itself, A chemical amplification type positive resist composition containing a compound containing a polymerization unit expressed with resin, an acid generator, and a lower type (Ib) which become meltable to an alkaline aqueous solution in an operation of acid is started.



..... (Ia)



..... (Ib)

(R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> express a hydrogen atom or a methyl group independently among a formula, respectively, and R<sub>2</sub> expresses an alkyl group of the carbon numbers 1–4.)

[0009]

[Embodiment of the Invention]

Although the polymerization unit expressed above (Ia) is contained and it is insoluble or refractory to an alkaline aqueous solution in itself, the resin which constitutes the resist composition of this invention is

resin which becomes meltable to an alkaline aqueous solution in an operation of acid, and since resolution is excellent when this resin is used, it is preferred.

The polymerization unit expressed above (Ia) has an unstable basis in acid, and has a basis which specifically \*\*\*\* in an operation of acid.

The polymerization unit shown by a formula (Ia) has 10 – preferred 90–mol% of range among the whole resin. As an example of representation of the monomer led to the polymerization unit expressed above (Ia), For example, acrylic acid 2-methyl-2-adamanthyl, methacrylic acid 2-methyl-2-adamanthyl, acrylic acid 2-ethyl-2-adamanthyl, methacrylic acid 2-ethyl-2-adamanthyl, acrylic acid 2-n-butyl-2-adamanthyl, etc. are mentioned.

Especially (meta) in these, when acrylic acid 2-ethyl-2-adamanthyl is used, since sensitivity and heat-resistant balance are good, it is desirable.

[0010]

(Meta) Acrylic acid 2-alkyl 2-adamanthyl can usually be manufactured by a reaction with 2-alkyl 2-ADAMANTA Norian, its metal salt and acrylic acid halide, or methacrylic acid halide.

[0011]

Resin in this invention may contain the polymerization unit which has an unstable basis in acid besides the above.

As an unstable basis, in such acid, specifically, Alkyl ester represented by various ester, for example, the methyl ester, and tert-butylester of carboxylic acid; Methoxymethyl ester, Ethoxymethyl ester, 1-ethoxyethyl ester, 1-isobutoxy ethyl ester, 1-isopropoxy ethyl ester, 1-ethoxy propyl ester, 1-(2-methoxyethoxy) ethyl ester, 1-(2-acetoxyethoxy)ethyl ester, 1 – [2-(1-adamantyloxy) ethoxy] Ethyl ester and 1 – [2-(1-adamantane carbonyloxy) ethoxy] Ethyl ester, tetrahydro 2-furil ester, and acetal type ester like tetrahydro 2-pyranyl ester; isobornyl ester, alicyclic ester like 1-(1-adamanthyl)-1-alkyl alkyl ester, etc. are mentioned.

The monomer led to the polymerization unit which has such carboxylate, An acrylic thing like methacrylic acid ester or acrylic ester (meta) may be used, and like norbornene carboxylate, tricyclo decene carboxylate, and tetracyclo decene carboxylate, What was combined with the alicyclic monomer may be sufficient as a carboxylate group.

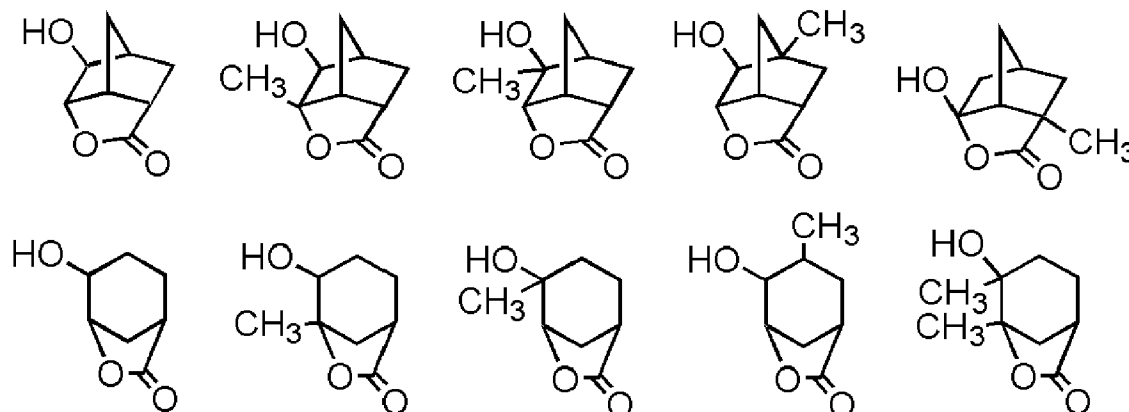
[0012]

Since resolution is further excellent when what has a bulky basis which contains alicycle fellows like 1-(1-adamanthyl)-1-alkyl alkyl as a basis which \*\*\*\* by operation of acid among such monomers, for example is used together, it is desirable. As a monomer containing such a bulky basis, (Meta) Acrylic acid 1-(1-adamanthyl)-1-alkyl alkyl and 5-norbornene 2-carboxylic acid 2-alkyl 2-adamanthyl, 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-(1-adamanthyl)-1-alkyl alkyl, etc. are mentioned.

[0013]

The acrylic ester (meta) of the alicyclic lactone in which the monomer for leading to the polymerization unit of alicyclic lactone expressed with a formula (Ic) and (Id) specifically has the following hydroxyl groups, those mixtures, etc. are mentioned. These ester can be manufactured by the reaction of alicyclic lactone and acrylic acid (meta) which have a hydroxyl group corresponding, for example (for example, JP,2000-26446,A).

[0014]



[0015]

Besides the above-mentioned alicyclic lactone polymerization unit, the polymerization unit of acrylic acid (meta) 3-hydroxy-1-adamantyl, (Meta) The acrylic acid 3, the polymerization unit of 5-dihydroxy-1-adamantyl, Each polymerization unit of the AKURIRO (meta) yloxy gamma-butyrolactone in which the lactone ring may be replaced by alkyl has high polarity, and its adhesive property to the substrate of the resist containing it improves by making those at least one sort exist in resin. These polymerization units contribute also to improvement in the definition of resist again.

[0016]

(Meta) Acrylic acid 3-hydroxy-1-adamantyl, the acrylic acid (meta) 3, and 5-dihydroxy-1-adamantyl can also be manufactured by making hydroxy adamantane corresponding, for example react to acrylic acid (meta) or its halide, although marketed. AKURIRO (meta) yloxy gamma-butyrolactone, A lactone ring.

[ whether acrylic acid or methacrylic acid is made to react to alpha- or beta-bromo-gamma-butyrolactone which may be replaced by alkyl, and ] Or it can manufacture by making acrylic acid halide or methacrylic acid halide react to alpha- or beta-hydroxy-gamma-butyrolactone in which the lactone ring may be replaced by alkyl.

[0017]

Here as a monomer for leading to the polymerization unit of AKURIRO (meta) yloxy gamma-butyrolactone, For example, alpha-AKURIRO yloxy gamma-butyrolactone, alpha-meta-KURIRO yloxy gamma-butyrolactone, alpha-AKURIRO yloxy beta, beta-dimethyl- gamma-butyrolactone, the alpha-meta-KURIRO yloxy beta, beta-dimethyl- gamma-butyrolactone, alpha-AKURIRO yloxy alpha-methyl-gamma-butyrolactone, alpha-meta-KURIRO yloxy alpha-methyl-gamma-butyrolactone, beta-AKURIRO yloxy gamma-butyrolactone, beta-meta-KURIRO yloxy gamma-butyrolactone, beta-meta-KURIRO yloxy alpha-methyl-gamma-butyrolactone, etc. are mentioned.

[0018]

Although the resin used by this invention is changed according to the kind of radiation for patterning exposure, the kind of basis unstable in acid, etc., it is preferred to contain the polymerization unit which has an unstable basis in acid in the 10-80-mol% of range generally. And as an unstable basis, acrylic acid (meta)

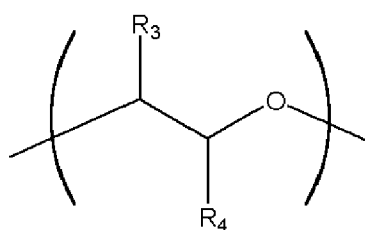


2-alkyl 2-adamantyl, when using the polymerization unit of acrylic acid 1-(1-adamantyl)-1-alkyl alkyl further (meta), and especially when, it is advantageous to acid that these units use more than 15 mol % among the whole resin.

As polymerization units other than the polymerization unit of acrylic acid (meta) 2-alkyl 2-adamantyl and acrylic acid (meta) 1-(1-adamantyl)-1-alkyl alkyl, (Meta) The polymerization unit of acrylic acid 3-hydroxy-1-adamantyl, (Meta) The polymerization unit of the acrylic acid 3, 5-dihydroxy-1-adamantyl, and alpha-(meta) AKURIRO yloxy gamma-butyrolactone, When making the polymerization unit of beta-(meta) AKURIRO yloxy gamma-butyrolactone, etc. exist, it is preferred to make it those sum totals serve as 10-75-mol% of a range among the whole resin.

[0019]

Next, the compound (it may be hereafter called polyglycols.) containing the polymerization unit expressed with the lower type (Ib) in this invention is explained.



..... (Ib)

(R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> express a hydrogen atom or a methyl group independently among a formula, respectively.)

As these polyglycols, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, etc. are specifically mentioned.

The content in the constituent of these polyglycols has 0.01 to 5 preferred weight section to resin 100 weight section. If the content of these polyglycols is this range, the developing solution solubility of an unexposed part is also low, and is preferred. [ of content ] Although suitably selected about the molecular weight of the polyglycols in this invention according to the kind of resist composition, weight average molecular weight is usually 5000 or less [ 500 or more ].

[0020]

The acid generators in this invention can be various kinds of compounds which generate acid by irradiating with radiation the substance itself or the resist composition containing the substance. For example, onium salt, alkyl halide triazine compound, a disulfon system compound, the compound that has a diazomethanesulfonyl skeleton, a sulfonic ester system compound, etc. are mentioned. It is as follows when the example of such an acid generator is shown.

[0021]

Diphenyliodonium Trifluoro methanesulfonate,

4-methoxypheny phenyliodonium Hexafluoroantimonate,

4-methoxypheny phenyliodonium Trifluoro methanesulfonate,

Bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium Tetrafluoroborate, bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium Hexafluorophosphate,

Bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium Hexafluoroantimonate,  
 Bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium Trifluoro methanesulfonate,  
 [0022]  
 Triphenylsulfonium Hexafluorophosphate,  
 Triphenylsulfonium Hexafluoroantimonate,  
 Triphenylsulfonium Trifluoro methanesulfonate,  
 4-methoxyphenyl diphenyl sulfonium Hexafluoroantimonate,  
 4-methoxyphenyl diphenyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate,  
 p-tolyl diphenyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate,  
 p-tolyl diphenyl sulfonium Perfluoro butane sulfonate,  
 p-tolyl diphenyl sulfonium Perfluorooctanesulfonate,  
 2,4,6-trimethyl phenyl diphenyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate,  
 4-tert-buthylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate,  
 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium Hexafluorophosphate,  
 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium Hexafluoroantimonate,  
 1-(2-naphthylmethyl)thiolanium Hexafluoroantimonate,  
 1-(2-naphthylmethyl)thiolanium Trifluoro methanesulfonate,  
 4-hydroxy-1-naphthyl dimethyl sulfonium Hexafluoroantimonate,  
 4-hydroxy-1-naphthyl dimethyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate,  
 Cyclohexylmethyl (2-oxocyclohexyl) sulfonium Trifluoro methanesulfonate,  
 Cyclohexylmethyl (2-oxocyclohexyl) sulfonium Perfluoro butane sulfonate,  
 Cyclohexylmethyl (2-oxocyclohexyl) sulfonium Perfluorooctanesulfonate,  
 2-oxo 2-phenylethyl Thia cyclopenta NIUMU Trifluoro methanesulfonate,  
 2-oxo 2-phenylethyl Thia cyclopenta NIUMU Perfluoro butane sulfonate,  
 2-oxo 2-phenylethyl Thia cyclopenta NIUMU Perfluorooctanesulfonate  
 [0023]

2-methyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,  
 2, 4, 6-tris (trichloromethyl)-1,3,5-triazine,  
 2-phenyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-chlorophenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,  
 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,  
 2-(4-methoxy-1-naphthyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,  
 2-(benzo [d] [1,3] dioxolane 5-yl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,  
 2-(4-methoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,  
 2-(3,4,5-trimethoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,  
 2-(3,4-dimethoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,  
 2-(2,4-dimethoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,  
 2-(2-methoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,  
 2-(4-butoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,  
 2-(4-pentyloxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,  
 [0024]

Diphenyl Disulfon,  
 Di-p-tolyl Disulfon,  
 Bis(phenyl sulfonyl)diazomethane,  
 Bis(4-chlorophenyl sulfonyl)diazomethane,  
 Bis(p-tolyl sulfonyl)diazomethane,  
 Bis(4-tert-buthylphenyl sulfonyl)diazomethane,  
 Bis(2,4-xylylsulfonyl)diazomethane,  
 Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane,  
 (Benzoyl) Diazomethane (phenyl slufonyl),

[0025]

1-benzoyl-1-phenylmethyl P-toluene sulfonate (common-name benzoin tosylate),  
 2-benzoyl-2-hydroxy-2-phenylethyl P-toluene sulfonate (common-name alpha-methylolbenzoin tosylate),  
 1,2,3-benzenetriyl Tris methanesulfonate,  
 2,6-dinitrobenzyl P-toluene sulfonate  
 2-nitrobenzyl P-toluene sulfonate  
 4-nitrobenzyl P-toluene sulfonate

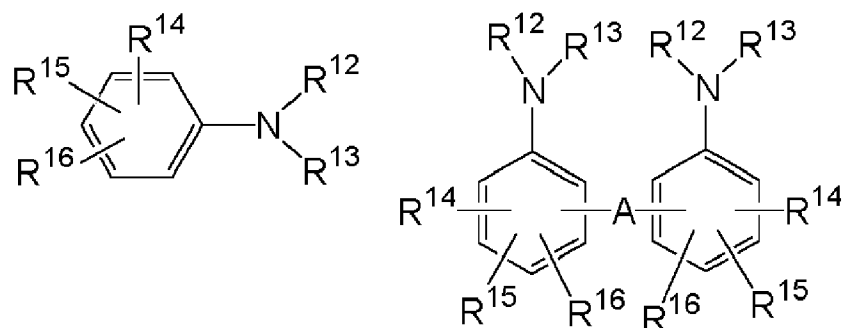
[0026]

N-(phenylsulfonyloxy)succinimide,  
 N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide,  
 N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phtalimide,  
 The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-5-norbornene 2, 3-dicarboxyimide,  
 N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)naphthalimide,  
 N-(10-camphor sulfonyloxy) NAFUTARU imide etc.

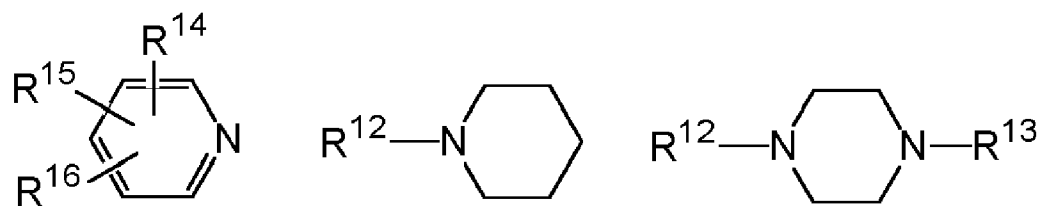
[0027]

In the resist composition of this invention, the performance degradation by inactivation of the acid accompanied by an organic base compound every length after exposure by adding as a quencher is improvable. As an organic base compound, especially a nitrogen-containing basic organic compound is preferred. As a concrete example of such a nitrogen-containing basic organic compound, the amines shown by each following formula can be mentioned.

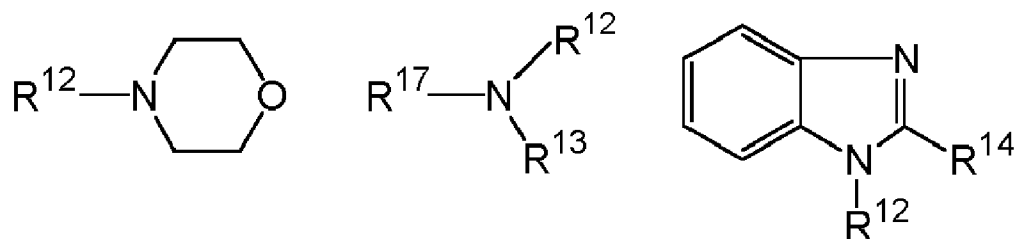
[0028]



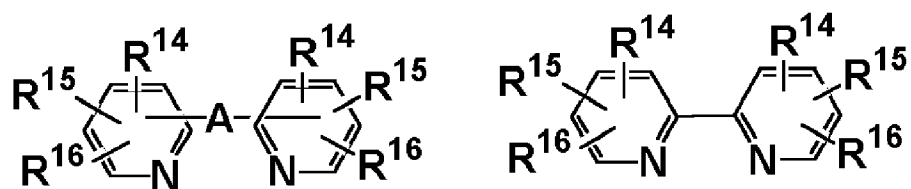
[0029]



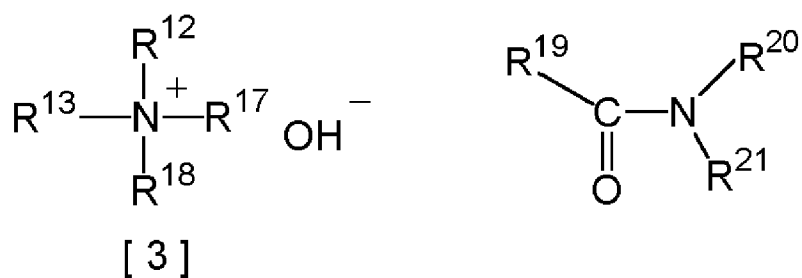
[0030]



[0031]



[0032]



[0033]

$R^{12}$ ,  $R^{13}$ , and  $R^{18}$  express a hydrogen atom, alkyl, cycloalkyl, or aryl independently among a formula, respectively. This alkyl, cycloalkyl, or aryl may be independently replaced by the hydroxyl group, the amino group, or the alkoxy group of the carbon numbers 1–6, respectively. This amino group may be replaced by the alkyl group of the carbon numbers 1–4. This alkyl has about one to six preferred carbon number, this

cycloalkyl has about five to ten preferred carbon number, and this aryl has about six to ten preferred carbon number.

$R^{14}$ ,  $R^{15}$ , and  $R^{16}$  express a hydrogen atom, alkyl, cycloalkyl, aryl, or ARUKOKISHI independently, respectively. this alkyl, cycloalkyl, aryl, or alkoxy \*\* -- respectively -- independent -- a hydroxyl group, an amino group, or the alkoxy group of the carbon numbers 1-6 -- it may be come out and replaced. This amino group may be replaced by the alkyl group of the carbon numbers 1-4. This alkyl has about one to six preferred carbon number, this cycloalkyl has about five to ten preferred carbon number, this aryl has about six to ten preferred carbon number, and this alkoxy \*\* and about one to six carbon number are preferred.  $R^{17}$  expresses alkyl or cycloalkyl. this alkyl or cycloalkyl -- respectively -- independent -- a hydroxyl group, an amino group, and the alkoxy group of the carbon numbers 1-6 -- it may be come out and replaced. This amino group may be replaced by the alkyl group of the carbon numbers 1-4. This alkyl has about one to six preferred carbon number, and this cycloalkyl has about five to ten preferred carbon number.

A expresses alkylene, carbonyl, imino, a sulfide, or disulfide. As for this alkylene, it is preferred that it is about two to six carbon number.

In  $R^{12} - R^{18}$ , the any may be sufficient about what can take both straight chain structure and branching structure.

However, no  $R^{12}$  in said formula [3] compound,  $R^{13}$ , and  $R^{18}$  are hydrogen atoms.

It may be the same, or may differ, a hydrogen atom, the alkyl group of 1-6 carbon numbers, the amino alkyl group of 1-6 carbon numbers, the hydroxyalkyl group of 1-6 carbon numbers, 6-20 substitution, or an unsubstituted aryl group is expressed, and  $R^{19} - R^{21}$  are here.

It may combine with each other and  $R^{19}$  and  $R^{20}$  may form the ring.

[0034]

As such a compound, specifically Hexylamine, heptyl amine, Octyl amine, nonyl amine, decyl amine, aniline, 2-, 3-, or 4-methylaniline, 4-nitroaniline, 1- or 2-naphthylamine, ethylenediamine, A tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, 4,4'-diamino-1,2-diphenylethane, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-diethyldiphenylmethane, Dibutyl amine, dipentylamine, dihexyl amine, diheptylamine, Dioctyl amine, dinonyl amine, didecyl amine, N-methylaniline, Piperidine, diphenylamine, triethylamine, trimethylamine, Tripropylamine, tributylamine, tripentylamine, trihexyl amine, Triheptyl amine, trioctylamine, TORINO nil amine, tridecyl amine, Methyldibutyl amine, methyl dipentylamine, methyldihexyl amine, methyldicyclohexylamine, methyl diheptylamine, methyldioctyl amine, methyldinonyl amine, methyldidecyl amine, Ethyldibutyl amine, ethyl dipentylamine, ethyldihexyl amine, ethyl diheptylamine, ethyldioctyl amine, ethyldinonyl amine, ethyldidecyl amine, dicyclohexyl methylamine, tris [2-(2-methoxyethoxy) ethyl] Amine, tri-isopropanolamine, N.N-dimethylaniline, 2,6-isopropylaniline, imidazole, pyridine, 4-methylpyridine, 4-methyl imidazole, a bipyridine, 2,2'-dipyridyl amine, Di-2-pyridyl ketone, 1,2-JI (2-pyridyl) ethane, 1,2-JI (4-pyridyl) ethane, 1,3-JI (4-pyridyl) propane, 1,2-bis(2-pyridyl)ethylene, 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, 1,2-bis(4-pyridyloxy)ethane, A 4,4'-dipyridyl sulfide, 4,4'-dipyridyl disulfide, 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, 2, and 2'-dipicolylamine, 3 and 3'-dipicolylamine, tetramethylammonium hydroxide, Tetraisopropyl ammonium hydroxide, tetrabutylammonium hydroxide, Tetra-n-hexyl ammonium hydroxide, tetra-n-octyl ammonium hydroxide, phenyltrimethylammonium hydroxide, 3-(trifluoromethyl) phenyltrimethylammonium hydroxide, Kolin, N-methyl pyrrolidone, Dimethylimidazole etc. can be mentioned.

[0035]

The hindered amine compound which has the piperidine skeleton which is indicated by JP,11-52575,A can also be made into a quencher.

[0036]

It is preferred to contain an acid generator by 0.1 to 20 weight section, and to contain polyglycols in the range of 0.01 to 5 weight section in the resist composition of this invention, to resin 100 weight section which becomes meltable to an alkaline aqueous solution in an operation of acid, in itself, although it is insoluble or refractory to an alkaline aqueous solution.

When using the basic compound as a quencher, it is preferred to contain to resin 100 weight section of a resist composition at the range of 0.001 to 1 weight section and a rate of further 0.01 to 1 weight section similarly.

The constituent of this invention can also contain a small amount of various kinds of additives, such as a sensitizer, a dissolution retardant, other resin, a surface-active agent, stabilizer, and a color, if needed.

[0037]

The resist composition of this invention usually turns into a resist composition of a fluid, where each of above-mentioned ingredients are dissolved in a solvent, and it is applied in accordance with conventional methods, such as spin coating, on bases, such as a silicon wafer. The solvent used here dissolves each ingredient, has a suitable drying rate, after a solvent evaporates, it gives a uniform and smooth coat, and the solvent which should generally just be used in this field can use it. For example, the glycol ether ester like ethylcellosolve acetate, methyl-cellosolve acetate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate; Ethyl lactate, Butyl acetate, amyl acetate and ester species; acetone like ethyl pyruvate, methyl isobutyl ketone, 2-heptanone, and the ketone like cyclohexanone; the cyclic ester like gamma-butyrolactone can be mentioned. These solvents are independent, respectively, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0038]

It is applied on a base, and exposing treatment for patterning is performed, and after performing heat-treatment for subsequently promoting a deprotection group reaction, negatives are developed by the dried resist film with an alkali developing solution. Although the alkali developing solutions used here can be various kinds of alkaline aqueous solutions used in this field, generally the solution of tetramethylammonium hydroxide or trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide (common-name Kolin) is used in many cases.

[0039]

[Example]

Although an example is given to below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited at all by these examples. Among an example, the "part" showing the amount used is a weight reference, as long as there is no special mention.

[0040]

Physical-properties measurement of resist resin and evaluation of the resist composition were performed by the following methods.

<Weight average molecular weight>

By the gel permeation chromatography (GPC), it asked for polystyrene as a reference standard.

[0041]

## &lt;Effective sensitivity&gt;

After exposing the resist film formed on the silicon wafer which applied the organic antireflection film, after-exposure bake was performed promptly, it ranked second, negatives were developed with the alkali developing solution, and the resist pattern was formed. A 0.16-micrometer line and space pattern displayed with the light exposure used as 1:1.

[0042]

## &lt;Douse margin&gt;

It expressed with the difference with a light exposure until the light exposure which the pattern of a 0.16-micrometer line and space resolves, and its pattern are lost.

[0043]

## &lt;Pattern shape&gt;

When the top shape of the resist of a line pattern where a 0.16-micrometer line and space pattern was set to 1:1 was a rectangle and it was O and T-top shape, it was displayed as x.



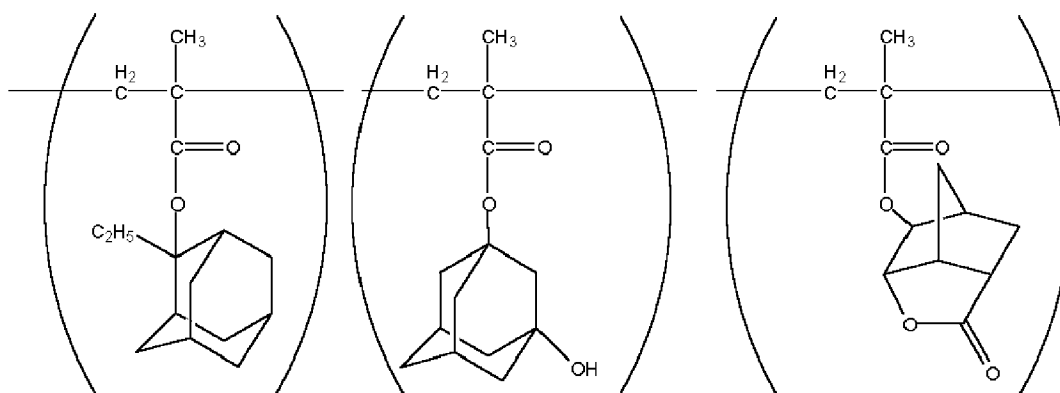
[0044]

The example 1 (composition of the resin A1) of resin composition

(Methacrylic acid 2-ethyl-2 - Composition of adamantyl / methacrylic acid 3-hydroxy-1-adamantyl / 5-meta-KURIRO yloxy 2, and 6-norbornane carbo lactone copolymer (resin A1))

Methacrylic acid 2-ethyl-2-adamantyl, methacrylic acid 3-hydroxy-1-adamantyl, The mole ratio 2:1:1 (11.2g : 5.3g : 5.0g) was taught for the 5-meta-KURIRO yloxy 2 and 6-norbornane carbolactone, the 1 and 4-dioxane 50g was added, and it was considered as the solution. there -- as an initiator -- azobisisobutyronitrile -- 2-mol% of total monomers -- after adding, temperature up was carried out to 85 \*\*, and stirring was continued for 5 hours. Then, the operation which fills a lot of heptane with a reaction mass, and is crystallized was repeated 3 times, and when resin was refined, the copolymer 6.3g (29% of yield) of the molecular weight 9300 was obtained. This copolymer has each unit expressed with a following formula. Let this be the resin A1.

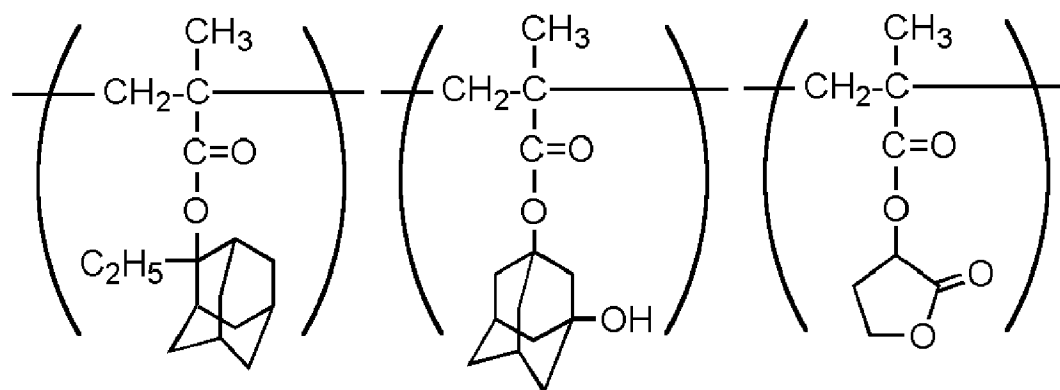
[0045]



[0046]

The example 2 (composition of the resin A2) of resin composition Methacrylic acid 2-ethyl-2-adamantyl, methacrylic acid 3-hydroxy-1-adamantyl, And alpha - preparing meta-KURIRO yloxy gamma-butyrolactone by the mole ratio (: / 20.0 copies of / 9.5 copies of ] 7.3 copies) of 5:2.5:2.5, and receiving total monomers -- twice [ amount ] of duplexs as many methyl isobutyl ketone as this -- in addition, it was considered as the solution. receiving the amount of total monomers in azobisisobutyronitrile as an initiator there -- 2-mol % -- it added and heated at 80 \*\* for about 8 hours. Then, operation of having filled a lot of heptane with reaction mixture, and settling it was performed 3 times, and was refined. As a result, weight average molecular weight is abbreviation. The copolymer of 9,200 was obtained. This copolymer has each unit shown with a following formula. Let this be the resin A2.

[0047]



[0048]

Next, it evaluated by preparing a resist composition using the raw material shown in the following besides the resin A1 obtained in the above example of resin composition, and A2.

[0049]



## &lt;Acid generator&gt;

B1: (thiodi-4,1-phenylene) Screw diphenyl sulfonium Screw (perfluoro butane sulfonate)

B2: 1-(3,3-dimethyl 2-oxo butyl) tetrahydro thio FENIUMU Trifluoro methanesulfonate

B3: p-tolyl diphenyl sulfonium Perfluorooctanesulfonate

## &lt;Quencher&gt;

C1: 2,6-diisopropylaniline,

## &lt;Additive agent&gt;

D1: Polypropylene glycol (made by Wako Pure Chem)

D2: Polyethylene glycol (Asahi Denka Kogyo TN-80)

## &lt;Solvent&gt;

E1: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 24.5 copies

2-heptanone 28.0 copies

Propylene glycol monomethyl ether 14.0 copies

gamma \*\*BUCHIRU lactone 3.5 copies

E2: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 28.0 copies

2-heptanone 28.0 copies

Propylene glycol monomethyl ether 14.0 copies

E3: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 66.5 copies

gamma \*\*BUCHIRU lactone 3.5 copies

[0050]

Examples 1-3 and the comparative examples 1-3

After using as a homogeneous solution each ingredient shown in Table 1, it filtered with the filter made of a fluoro-resin with the aperture of 0.2 micrometer, and the resist composition solution was prepared.

[0051]

Apply to a silicon wafer "AR-19" which is a constituent for organic antireflection films made from Brewer, and 225 \*\*, By carrying out bake on the conditions for 60 seconds, the 820-A-thick organic antireflection film was made to form, and the spin coat was carried out so that the thickness after drying the above-mentioned resist liquid might subsequently be set to 0.285 micrometer on this. After resist liquid spreading was prebaked for 60 seconds at 100 \*\* on the direct hot plate. In this way, to each wafer in which the resist film was formed, he is an ArF excimer stepper. Using ["NSR ArF" by NIKON CORP., NA=0.55], the light exposure was changed gradually and the line and space pattern was exposed.

After exposure performed post-exposition jar bake for 60 seconds at the temperature of the statement among a table on the hot plate, respectively, and performed paddle development for 60 seconds in tetramethylammonium hydroxide solution further 2.38% of the weight.

It is a thing on an organic antireflection film board, the bright field pattern after development was observed with the scanning electron microscope, and the result was shown in Table 2. With the bright field pattern said here. An outer frame is obtained by the exposure and development through the reticle which carries out a glass surface (translucent part) with a base inside the frame and by which the chromium layer (light shielding layer) was formed in line form by the chromium layer (light shielding layer), Therefore, after exposure development is a pattern in which the resist layer around a line and space pattern is removed, and

the regist layer of an outer frame remains in the outside further.

[0052]

[Table 1]

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	添加剤	溶剤
実施例 1	A1/10部	B1/0.17部 B2/0.5部	C1/0.02部	D1/0.1部	E1
実施例 2	A1/10部	B1/0.17部 B2/0.5部	C1/0.02部	D1/0.1部	E2
実施例 3	A2/10部	B3/0.2部	C1/0.0075部	D2/0.1部	E3
比較例 1	A1/10部	B1/0.17部 B2/0.5部	C1/0.02部	—	E1
比較例 2	A1/10部	B1/0.17部 B2/0.5部	C1/0.02部	—	E2
比較例 3	A2/10部	B3/0.2部	C1/0.0075部	—	E3

[0053]

[Table 2]

例 No.	実効感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	ドーズマージン (mJ/cm <sup>2</sup> )	バーク温度 プリバーク/ポストエキスポージャーバーク	パターン形状
実施例 1	3.7	1.0	100 / 120	○
実施例 2	3.1	4	100 / 120	○
実施例 3	1.8	1.3	130 / 130	○
比較例 1	3.1	5	100 / 120	×
比較例 2	2.8	3	100 / 120	×
比較例 3	1.8	1.2	130 / 130	×

[0054]

Thus, in the example, without completely reducing sensitivity and resolution, shape became good, the failure by a pattern and peeling were improved, and the dose margin also spread.

[0055]

[Effect of the Invention]

Pattern shape improves, and a dose margin spreads, and many resist performances of the chemical amplification type positive resist composition of this invention, such as sensitivity and resolution, are also good. Therefore, this constituent can be used conveniently for the lithography which uses a KrF excimer laser, an ArF excimer laser, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-78153

(P2004-78153A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/039</b>		G03F 7/039 601	2H025
<b>C08F 220/18</b>		C08F 220/18	4J100
<b>C08F 220/28</b>		C08F 220/28	
<b>G03F 7/004</b>		G03F 7/004 501	
<b>H01L 21/027</b>		H01L 21/30 502R	
		審査請求 未請求 請求項の数 10 O L	(全 17 頁)
(21) 出願番号	特願2003-115401 (P2003-115401)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成15年4月21日 (2003.4.21)		住友化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-175405 (P2002-175405)		大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(32) 優先日	平成14年6月17日 (2002.6.17)	(74) 代理人	100093285
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 久保山 隆
		(74) 代理人	100113000
			弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100119471
			弁理士 榎本 雅之
		(72) 発明者	山田 愛理
			大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
			住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	荒木 香
			大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
			住友化学工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物

(57) 【要約】

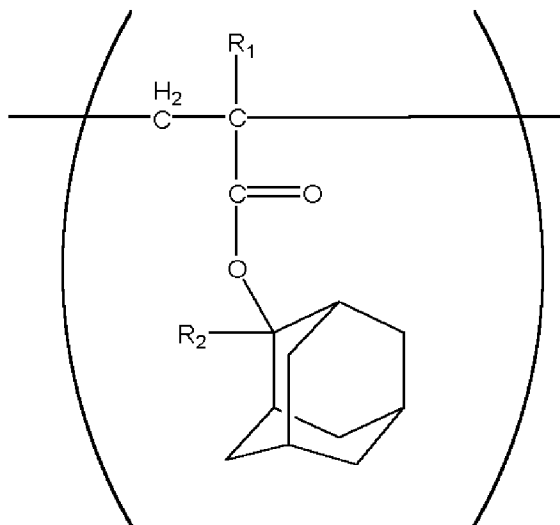
【課題】 ArF や KrF などのエキシマレーザーリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特にパターン倒れが改良された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 下式 (I a) で表される重合単位を含有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、酸発生剤及び下式 (I b) で表される重合単位を含有する化合物を含む化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

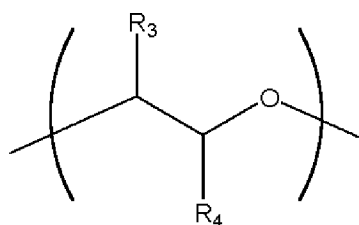
下式（I a）で表される重合単位を含有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、酸発生剤及び下式（I b）で表される重合単位を含有する化合物を含むことを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



10

20

..... (I a)



..... (I b)

30

（式中、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 $R_2$  は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。）

## 【請求項 2】

式（I b）で表される重合単位を含有する化合物の含有量が、レジスト中の固形分で 0.1 ～ 5 重量％である請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 3】

式（I b）で表される重合単位を含有する化合物の重量平均分子量が 500 以上 5000 以下である請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

式（I b）で表される重合単位を含有する化合物がポリプロピレングリコールである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の組成物。

40

## 【請求項 5】

式（I b）で表される重合単位を含有する化合物がポリエチレングリコールである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 6】

樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位の含有率が、10 ～ 80 モル％である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の組成物。

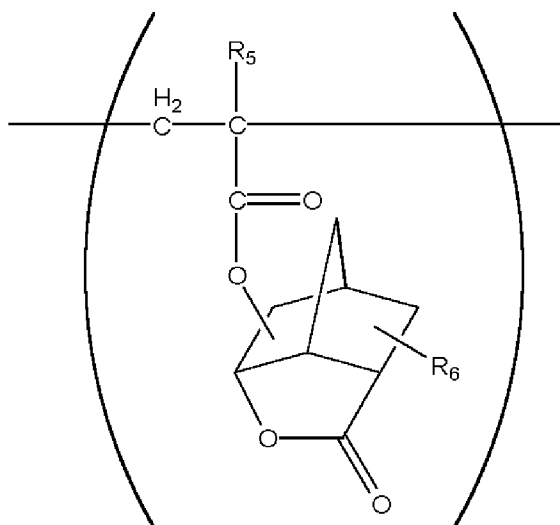
## 【請求項 7】

式（I a）で表される重合単位が、（メタ）アクリル酸 2-エチル-2-アダマンチルから導かれる重合単位である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の組成物。

50

## 【請求項 8】

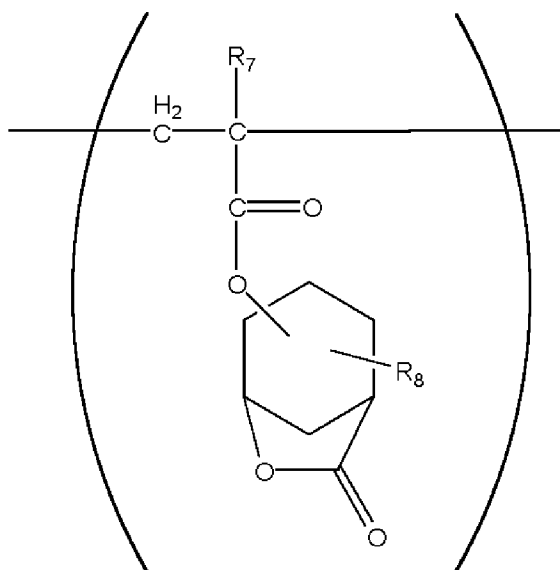
樹脂がさらに、下式（I c）で表される重合単位及び（I d）で表される重合単位からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の重合単位を含有する請求項 1～7 のいずれかに記載の組成物。



10

..... (I c)

20



30

..... (I d)

（式中、 $R_5$ 、 $R_7$  は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 $R_6$ 、 $R_8$  は、それぞれ独立に炭素数 1～5 のアルキル基を示す。）

## 【請求項 9】

40

樹脂がさらに、（メタ）アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位及びラクトン環がアルキルで置換されていてもよい（メタ）アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンから導かれる重合単位からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合単位を含有する請求項 1～8 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 10】

さらに、塩基性化合物をクエンチャーとして含有する請求項 1～9 のいずれかに記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

50

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体の微細加工には、通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー（Rayleigh）の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザーと、年々短波長になってきており、さらに短波長化を図った波長193nmのArFエキシマレーザーを使用したリソグラフィ技術が導入されようとしている。さらに次世代の光源としては、波長157nmのF<sub>2</sub>エキシマレーザーリソグラフィ技術が研究されており、また電子線を使用した電子線リソグラフィ技術についても精力的に研究されている。

10

## 【0003】

このような短波長の露光機に用いられるレンズは、従来の露光光源用のものに比べて寿命が短いので、短波長エキシマレーザー光に曝される時間はできるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる「化学増幅型レジスト」が用いられている。

## 【0004】

20

このような光源の短波長化においては、レジストに使用される樹脂も用いる光源により異なり、KrFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、ポリビニルフェノール系樹脂、ArFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、アクリル系樹脂（特許文献1）が主に使用されている。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特開平9-73173号公報（第1～7頁、第17～22頁）

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの樹脂を用いた場合においても、未だに性能は不十分であり、本発明者らは、レジストパターンの倒れや剥れといった、パターン形成不良を改良する組成物が必要であることを見出した。

30

本発明の目的は、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特にパターン倒れが改良された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

## 【0007】

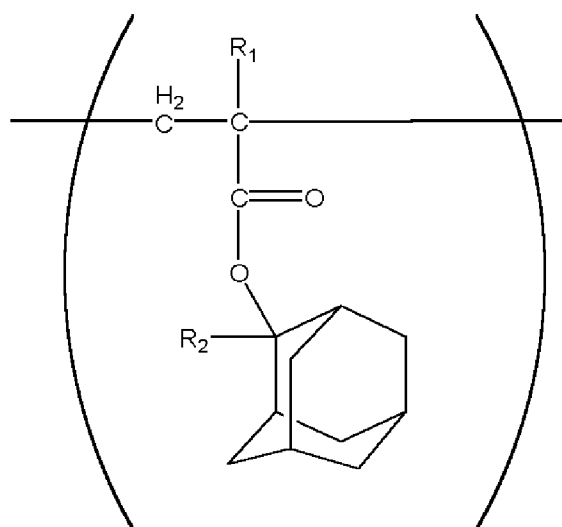
## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決できるように、化学増幅型ポジ型レジスト組成物について鋭意検討を重ねた結果、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる特定の構造の樹脂を用い、特定の構造のポリグリコール類を含有させた化学増幅型ポジ型レジスト組成物が、改善されたパターン形状を与えるのみならず、各種レジスト性能も良好であることを見出し、本発明に至った。

40

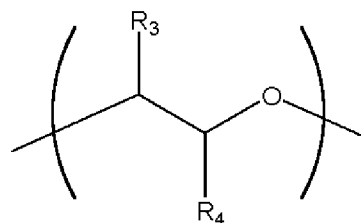
## 【0008】

すなわち、本発明は、下式（Ia）で表される重合単位を含有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、酸発生剤及び下式（Ib）で表される重合単位を含有する化合物を含む化学増幅型ポジ型レジスト組成物に係るものである。



10

..... (I a)



20

..... (I b)

(式中、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 $R_2$  は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。)

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のレジスト組成物を構成する樹脂は、上記 (I a) で表される重合単位を含有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂であり、該樹脂を用いると解像度が優れるので好ましい。

30

上記 (I a) で表される重合単位は、酸に不安定な基を有し、具体的には酸の作用で解裂する基を有している。

式 (I a) で示される重合単位は、樹脂全体のうち 10 ～ 90 モル % の範囲が好ましい。上記 (I a) で表される重合単位に導くモノマーの代表例としては、例えばアクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸 2-n-ブチル-2-アダマンチルなどが挙げられる。

これらの中では、特に (メタ) アクリル酸 2-エチル-2-アダマンチルを用いた場合、感度、耐熱性のバランスが良いので好ましい。

40

【0010】

(メタ) アクリル酸 2-アルキル-2-アダマンチルは、通常、2-アルキル-2-アダマンタノール又はその金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとの反応により製造できる。

【0011】

本発明における樹脂は、上記以外にも酸に不安定な基を有する重合単位を含有しても良い。

そのような酸に不安定な基として、具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、メチルエステル及び tert-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル；メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキ

50



シエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステルや、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル；イソボルニルエステル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。

このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのような(メタ)アクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したのもよい。

10

#### 【0012】

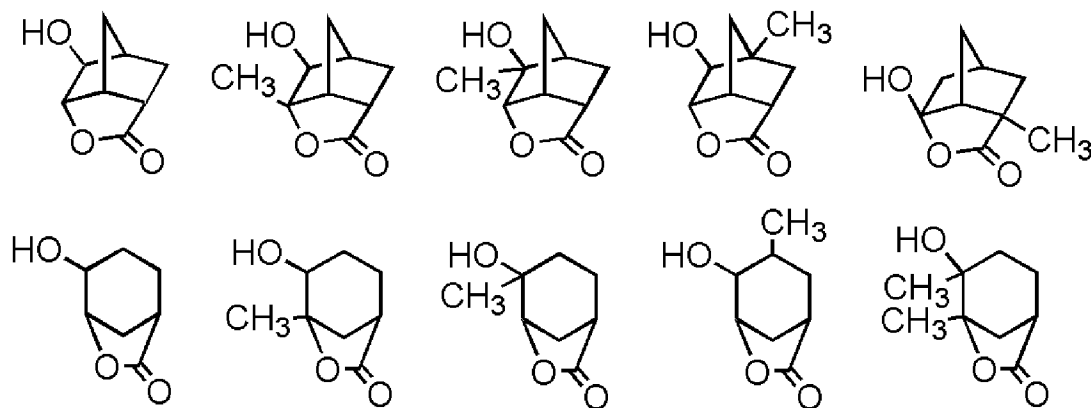
このようなモノマーのうち、酸の作用により解裂する基として、例えば1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルのような脂環族を含む嵩高い基を有するものを併用するとさらに解像度が優れるので好ましい。このような嵩高い基を含むモノマーとしては、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルなどが挙げられる。

#### 【0013】

式(Ic)、(Id)で表される脂環式ラク톤の重合単位に導くためのモノマーは、具体的には例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラク톤の(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。これらのエステルは、例えば対応する水酸基を有する脂環式ラク톤と(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る(例えば特開2000-26446号公報)。

20

#### 【0014】



30

#### 【0015】

また、上記脂環式ラク톤重合単位の他に(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、ラク톤環がアルキルで置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラク톤の重合単位は、いずれも極性が高く、それらの少なくとも1種を樹脂中に存在させることにより、それを含むレジストの基板への接着性が向上する。これらの重合単位は、またレジストの解像性の向上にも寄与する。

40

#### 【0016】

(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルは、市販されているが、例えば対応するヒドロキシアダマンタンを(メタ)アクリル酸又はそのハライドと反応させることにより、製造することもできる。また、(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラク톤は、ラク톤環がアルキルで置換されていてもよいα-もしくはβ-ブチロラク톤にアクリル酸も

50

しくはメタクリル酸を反応させるか、又はラクトン環がアルキルで置換されていてもよい $\alpha$ -もしくは $\beta$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンにアクリル酸ハライドもしくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。

【 0 0 1 7 】

ここで、(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位に導くためのモノマーとしては、例えば、 $\alpha$ -アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -アクリロイロキシ- $\beta$ 、 $\beta$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\beta$ 、 $\beta$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -アクリロイロキシ- $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイロキシ- $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

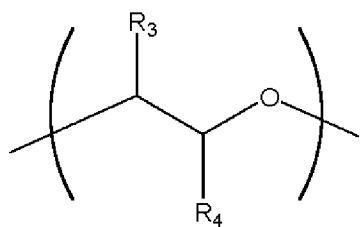
【 0 0 1 8 】

本発明で用いる樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類や酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、一般には、酸に不安定な基を持つ重合単位を10～80モル%の範囲で含有するのが好ましい。そして、酸に不安定な基として特に、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、さらに(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルの重合単位を用いる場合は、これらの単位が樹脂全体のうち15モル%以上とするのが有利である。

また、(メタ)アクリル酸 2-アルキル-2-アダマンチルと(メタ)アクリル酸 1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルの重合単位以外の重合単位として、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位、 $\beta$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位などを存在させる場合は、それらの合計が、樹脂全体のうち 10~75 モル%の範囲となるようにするのが好ましい。

【 0 0 1 9 】

次に、本発明における下式（I b）で表される重合単位を含有する化合物（以下、ポリグリコール類ということがある。）について説明する。



• • • • • ( I b )

(式中、 $R_3$ 、 $R_4$  は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基をあらわす。)

該ポリグリコール類として、具体的にはポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどが挙げられる。

該ポリグリコール類の組成物中の含有量は、樹脂 100 重量部に対して、0.01～5 重量部が好ましい。該ポリグリコール類の含有量が、この範囲であれば、未露光部の現像液溶解性も低く、好ましい。また、本発明におけるポリグリコール類の分子量については、レジスト組成物の種類に応じて適宜選定されるが、通常重量平均分子量が 500 以上 5000 以下である。

【 0 0 2 0 】

本発明における酸発生剤は、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、放射線を照射することによって、酸を発生する各種の化合物であることができる。例えば、オニウム塩、ハロゲン化アルキルトリアジン系化合物、ジスルホン系化合物、ジアゾメタンスルホン骨格を有する化合物、スルホン酸エステル系化合物などが挙げられる。この

ような酸発生剤の具体例を示すと、次のとおりである。

【0021】

ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、  
 4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、  
 ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、  
 ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート

10

【0022】

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、  
 トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、  
 トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、  
 4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、  
 p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、  
 2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、  
 4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、  
 1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、  
 1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、  
 4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート

20

30

シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、  
 シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、  
 2-オキソ-2-フェニルエチル チアシクロペンタニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 2-オキソ-2-フェニルエチル チアシクロペンタニウム パーフルオロブタンスルホネート、  
 2-オキソ-2-フェニルエチル チアシクロペンタニウム パーフルオロオクタンスルホネート

40

【0023】

2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5

50

ートリアジン、  
 2-（ベンゾ[d][1,3]ジオキサラン-5-イル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、  
 2-（4-メトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、  
 2-（3,4,5-トリメトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、  
 2-（3,4-ジメトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、  
 2-（2,4-ジメトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、  
 2-（2-メトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、  
 2-（4-ブトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、  
 2-（4-ペンチルオキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、

# 【0024】

ジフェニル ジスルホン、  
 ジ-p-トリル ジスルホン、  
 ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、  
 ビス（4-クロロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、  
 ビス（p-トリルスルホニル）ジアゾメタン、  
 ビス（4-tert-ブチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、  
 ビス（2,4-キシリルスルホニル）ジアゾメタン、  
 ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、  
 （ベンゾイル）（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、

# 【0025】

1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート（通称ベンゾイントシレート）、  
 2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トルエンスルホネート（通称α-メチロールベンゾイントシレート）、  
 1,2,3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、  
 2,6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、  
 2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、  
 4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、

# 【0026】

N-（フェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、  
 N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、  
 N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、  
 N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド、  
 N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフタルイミド、  
 N-（10-カンファースルホニルオキシ）ナフタルイミドなど。

# 【0027】

本発明のレジスト組成物においては、有機塩基化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できる。有機塩基化合物として、特に含窒素塩基性有機化合物が好ましい。このような含窒素塩基性有機化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるアミン類を挙げることができる。

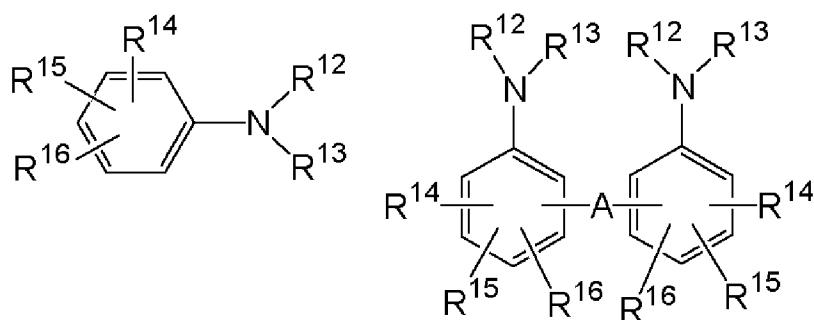
# 【0028】

20

30

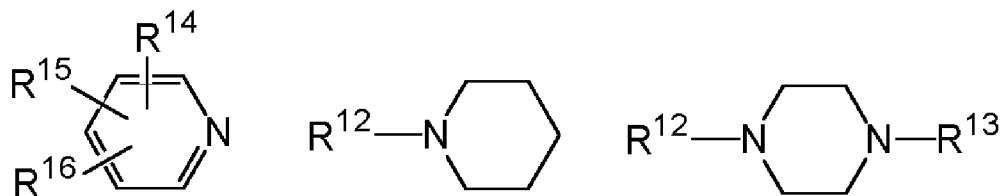
40

50

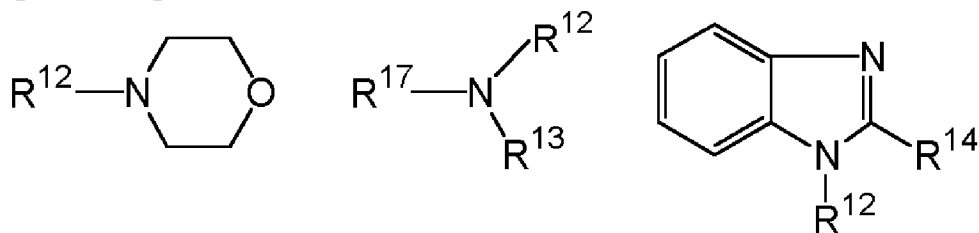


【 0 0 2 9 】

10

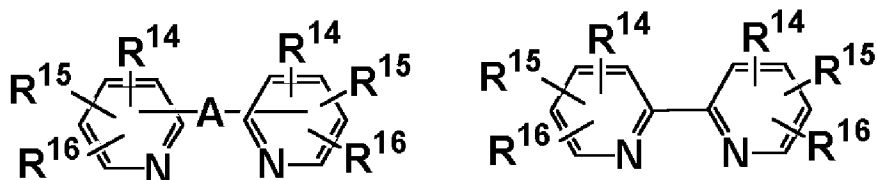


【 0 0 3 0 】



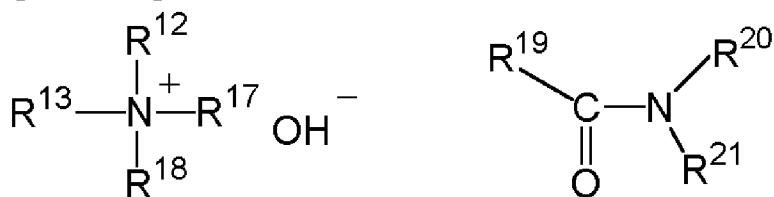
20

【 0 0 3 1 】



30

【 0 0 3 2 】



[ 3 ]

40

【 0 0 3 3 】

式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  及び  $R^{18}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリールは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数 1～6 のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数 1～6 程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数 5～10 程度が好ましく、該アリールは、炭素数 6～10 程度が好ましい。

$R^{14}$ 、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数 1～6 のアルコキシ基、で置換さ

50

れていてもよい。該アミノ基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数 1 ～ 6 程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数 5 ～ 10 程度が好ましく、該アリアルは、炭素数 6 ～ 10 程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数 1 ～ 6 程度が好ましい。R<sup>1 7</sup> は、アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキルは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数 1 ～ 6 程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数 5 ～ 10 程度が好ましい。

A は、アルキレン、カルボニル、イミノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキレンは、炭素数 2 ～ 6 程度であることが好ましい。

また、R<sup>1 2</sup> ～ R<sup>1 8</sup> において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

但し、前記式 [3] 化合物における R<sup>1 2</sup>、R<sup>1 3</sup> および R<sup>1 8</sup> は何れも水素原子であることはない。

R<sup>1 9</sup> ～ R<sup>2 1</sup> は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ～ 6 個のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 個のアミノアルキル基、炭素数 1 ～ 6 個のヒドロキシアアルキル基または 6 ～ 20 個の置換もしくは非置換のアリアル基を表し、ここで

R<sup>1 9</sup> と R<sup>2 0</sup> は互いに結合して環を形成していてもよい。

#### 【0034】

このような化合物として、具体的には、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-、3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-又は2-ナフチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ピペリジン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリスプロパノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、2, 6-イソプロピルアニリン、イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミダゾール、ビピリジン、2, 2'-ジピリジルアミン、ジ-2-ピリジルケトン、1, 2-ジ(2-ピリジル)エタン、1, 2-ジ(4-ピリジル)エタン、1, 3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1, 2-ビス(2-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジルオキシ)エタン、4, 4'-ジピリジルスルフィド、4, 4'-ジピリジルスルフィド、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、2, 2'-ジピコリルアミン、3, 3'-ジピコリルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-オクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、N-メチルピロリドン、ジメチルイミダゾールなどを挙げるができる。

#### 【0035】

さらには、特開平 11-52575 号公報に開示されているような、ピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

10

20

30

40

50

## 【0036】

本発明のレジスト組成物では、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂100重量部に対して、酸発生剤を0.1～20重量部、ポリグリコール類を0.01～5重量部の範囲で含有することが好ましい。

クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の樹脂100重量部に対して、0.001～1重量部の範囲、さらには0.01～1重量部の割合で含有することが好ましい。

本発明の組成物は、また、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

## 【0037】

本発明のレジスト組成物は、通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態で液体のレジスト組成物となり、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類； $\gamma$ -ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

## 【0038】

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターンニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド（通称コリン）の水溶液が用いられることが多い。

## 【0039】

## 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。例中、使用量を表す「部」は、特記ないかぎり重量基準である。

## 【0040】

また、レジスト樹脂の物性測定、及びレジスト組成物の評価は以下の方法で行った。

<重量平均分子量>

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により、ポリスチレンを標準品として求めた。

## 【0041】

<実効感度>

有機反射防止膜を塗布したシリコンウェハー上に形成したレジスト膜を露光した後、直ちに露光後バークを行い、次いで、アルカリ現像液で現像し、レジストパターンを形成した。0.16  $\mu$ mのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示した。

## 【0042】

<ドーズマージン>

0.16  $\mu$ mラインアンドスペースのパターンが解像する露光量とそのパターンがなくなるまでの露光量との差で表した。

## 【0043】

<パターン形状>

0.16  $\mu$ mのラインアンドスペースパターンが1：1となるラインパターンのレジストのトップ形状が矩形であれば○、T-トップ形状であれば×と表示した。

10

20

30

40

50



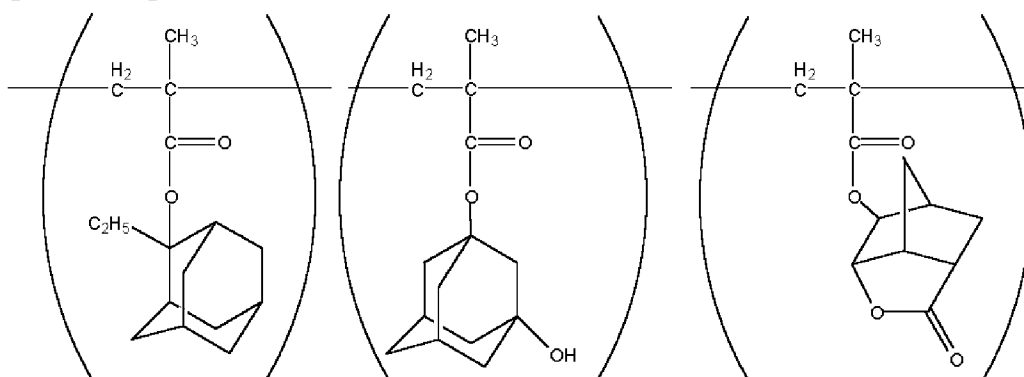
## 【0044】

樹脂合成例1（樹脂A1の合成）

（メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル／メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル／5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン共重合体（樹脂A1）の合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトンをモル比2：1：1（11.2g：5.3g：5.0g）を仕込み、1、4-ジオキサン50gを加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーの2モル％加えた後、85℃に昇温して5時間攪拌を続けた。その後、反応マスを大量のヘプタンに注ぎ結晶化する操作を3回繰り返し、樹脂を精製したところ分子量9300の共重合体6.3g（収率29％）を得た。この共重合体は、次式で表される各単位を有するものであり、これを樹脂A1とする。

## 【0045】



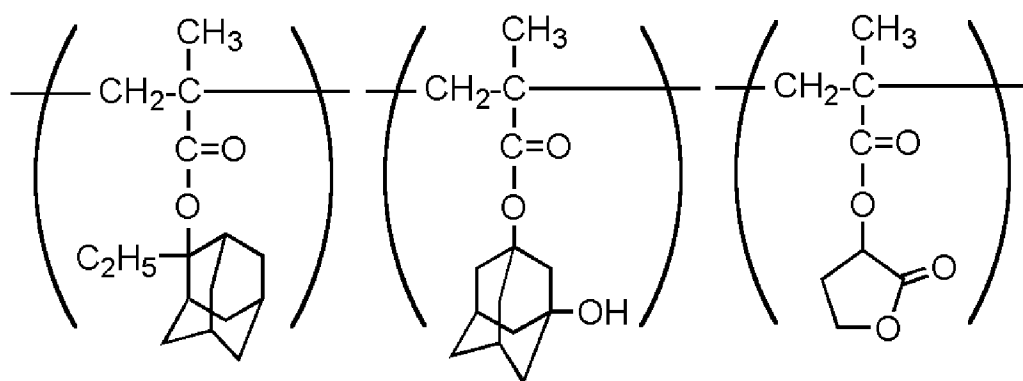
## 【0046】

樹脂合成例2（樹脂A2の合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及び $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを、5：2.5：2.5のモル比（20.0部：9.5部：7.3部）で仕込み、全モノマーに対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル％添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約9,200の共重合体を得た。この共重合体は、次式で示される各単位を有するものであり、これを樹脂A2とする。

## 【0047】





10

## 【0048】

次に、以上の樹脂合成例で得られた樹脂A1、A2のほか、以下に示す原料を用いてレジスト組成物を調製し、評価を行った。

## 【0049】

<酸発生剤>

B1：（チオジ-4，1-フェニレン）ビスジフェニルスルホニウム ビス（パーフルオロブタンスルホネート）

B2：1-（3，3-ジメチル-2-オキソブチル）テトラヒドロチオフェニウム トリフルオロメタンスルホネート

B3：p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート

<クエンチャー>

C1：2，6-ジイソプロピルアニリン、

<添加剤>

D1：ポリプロピレングリコール（和光純薬製）

D2：ポリエチレングリコール（旭電化工業製 TN-80）

<溶剤>

E1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 24.5部

2-ヘプタノン 28.0部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 14.0部

γ-ブチルラクトン 3.5部

E2：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 28.0部

2-ヘプタノン 28.0部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 14.0部

E3：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 66.5部

γ-ブチルラクトン 3.5部

## 【0050】

実施例1～3及び比較例1～3

表1に示した各成分を均一溶液としたのち、孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト組成物溶液を調製した。

## 【0051】

シリコンウェハーにBrewer社製の有機反射防止膜用組成物である“AR-19”を塗布して225℃、60秒の条件でベークすることによって厚さ820Åの有機反射防止膜を形成させ、次いでこの上に、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が0.285μmとなるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、100℃で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したそれぞれのウェハーに、ArFエキシマステッパー〔（株）ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。

露光後は、ホットプレート上にてそれぞれ表中記載の温度で60秒間ポストエキスポジャーベークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で

20

30

40

50

60秒間のパドル現像を行った。

有機反射防止膜基板上のもので現像後のブライトフィールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、その結果を表2に示した。なお、ここで言うブライトフィールドパターンとは、外枠がクロム層（遮光層）で、その枠の内側にガラス面（透光部）をベースとしてライン状にクロム層（遮光層）が形成されたレチクルを介した露光及び現像によって得られ、したがって露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲のレジスト層が除去され、さらにその外側に外枠相当のレジスト層が残るパターンである。

【0052】

【表1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	添加剤	溶剤
実施例1	A1/10部	B1/0.17部 B2/0.5部	C1/0.02部	D1/0.1部	E1
実施例2	A1/10部	B1/0.17部 B2/0.5部	C1/0.02部	D1/0.1部	E2
実施例3	A2/10部	B3/0.2部	C1/0.0075部	D2/0.1部	E3
比較例1	A1/10部	B1/0.17部 B2/0.5部	C1/0.02部	—	E1
比較例2	A1/10部	B1/0.17部 B2/0.5部	C1/0.02部	—	E2
比較例3	A2/10部	B3/0.2部	C1/0.0075部	—	E3

【0053】

【表2】

10

20

30

例 No.	実効感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	ドーズマージン (mJ/cm <sup>2</sup> )	バーク温度 プロパーク/ポストエクスポージャーバーク	パターン形状
実施例1	3.7	1.0	100/120	○
実施例2	3.1	4	100/120	○
実施例3	1.8	1.3	130/130	○
比較例1	3.1	5	100/120	×
比較例2	2.8	3	100/120	×
比較例3	1.8	1.2	130/130	×

10

## 【0054】

このように、実施例においては、感度及び解像度を全く低下させることなく、形状が良く  
なり、パターン倒れやはがれが改良され、ドーズマージンも広がった。

20

## 【0055】

## 【発明の効果】

本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、パターン形状が向上し、ドーズマージンが  
広がり、また、感度、解像度などのレジスト諸性能も良好である。したがって、この組成  
物は、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザーなどを使用するリソグラフィに  
好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 宮 芳子

大阪市此花区春日出中3丁目1番9号 住友化学工業株式会社内

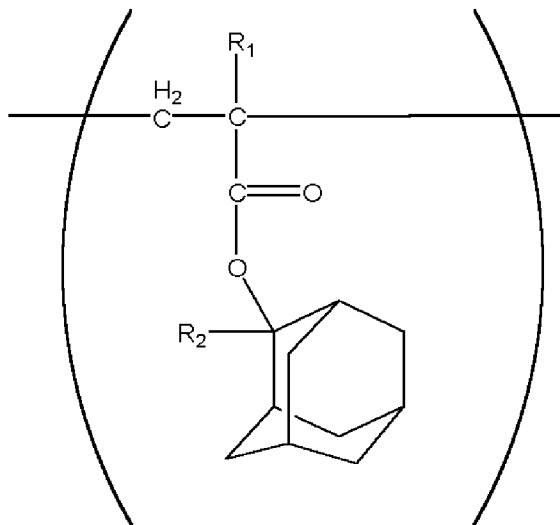
Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BG00 CC20 FA03

FA12 FA17

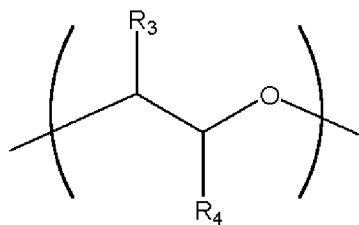
4J100 AL08P AL08Q AL08R BA03Q BA11R BC09P BC09Q BC53R CA01 CA05

DA01 FA19 JA38

【要約の続き】



..... (I a)



..... (I b)

(式中、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 $R_2$  は、炭素数1～4のアルキル基を表す。)

【選択図】 なし